

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



0300

0400 0280 SAM #4 1755 7.29.02

PATENT
2185-0602P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OI, Nobuo et al. Conf.: 3414
Appl. No.: 10/024,244 Group: Unassigned 1713
Filed: December 21, 2001 Examiner: Unassigned Rabago
For: COPOLYMER, ADHESIVE CONTAINING THE SAME
AND LAMINATE

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

January 14, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-------------------|
| JAPAN | 2000-398538 | December 27, 2000 |
| JAPAN | 2000-200548 | July 2, 2001 |

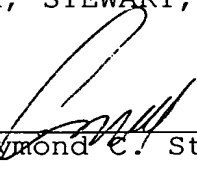
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

RECEIVED
MAR 27 2002
TC 1700

By  #37868
Raymond C. Stewart, #21,066

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

RCS/ETP: bmp
2185-0602P

Attachment

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I N F O R M A T I O N S H E E T

Applicant: OI, Nobuo
 KONDO, Akihiro
 MORI, Toshiki

Application No.:

Filed: December 21, 2001

For: COPOLYMER, ADHESIVE CONTAINING THE SAME AND LAMINATE

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

| COUNTRY | DATE | NUMBER |
|---------|----------|-------------|
| JAPAN | 12/27/00 | 2000-398538 |
| JAPAN | 07/02/01 | 2001-200548 |

Send Correspondence to: BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
 P. O. Box 747
 Falls Church, Virginia 22040-0747
 (703) 205-8000

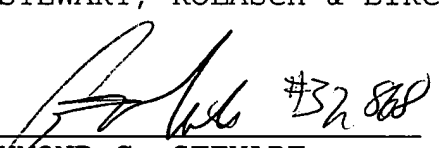
The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

Fr

 #32,868
RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

/sll

(703) 205-8000

Bind, Steiner, Kolarsch & Bind, LLP

703-205-0

Filed: 12-21-2001

S.N.: 10/024,244

Oi, Nobuo et al.

Att. Docket: 2185-0602P



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-200548

出 願 人

Applicant(s):

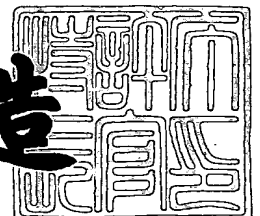
住友化学工業株式会社

RECEIVED
MAR 27 2002
TC 1700

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3107506

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152997

【提出日】 平成13年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J123/04
C09J123/10
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 森 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 大井 伸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

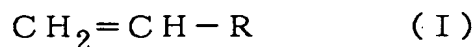
【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】

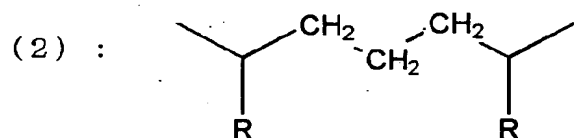
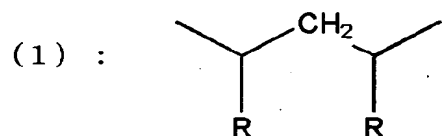
エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、下記ビニル化合物（I）との共重合体を有効成分とする接着剤。



（式中、Rの立体パラメーター E_s が-1.64以下であり、Rの立体パラメーター B_1 が1.53以上であるアルキル基を表す。）

【請求項2】

共重合体が、エチレンとビニル化合物（I）との共重合体であり、かつ、置換基Rで置換された炭素原子同士が、下記一般式（1）で表される1個のメチレン基によって隔てられた構造と、下記一般式（2）で表される3個のメチレン基によって隔てられた構造とを含有することを特徴とする請求項1に記載の接着剤。



【請求項3】

直鎖状 α -オレフィンがプロピレンであることを特徴とする請求項1に記載の接着剤。

【請求項4】

ビニル化合物（I）の3位の炭素原子が、3級又は4級炭素原子であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の接着剤。

【請求項5】

ビニル化合物（I）が、ビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の接着剤。

【請求項6】

請求項1～5いずれかに記載の接着剤を含有することを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、嵩高いアルキル基を有するビニル化合物との共重合体を有効成分とする接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂に対する接着性に優れる接着剤は、家電製品のハウジング、自動車の外装用品等に幅広く使用されており、既に、該接着剤として、エチレン-アルケニル芳香族炭化水素共重合体を有効成分とする接着剤が提案されている（特開2001-19924号公報）。

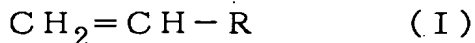
最近、ポリプロピレンに対して、さらに接着性を向上せしめた接着剤が求められるようになってきた。

本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂、とりわけ、ポリプロピレンに対する接着性に優れる接着剤を提供することである。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、下記ビニル化合物（I）との共重合体を有効成分とする接着剤である。



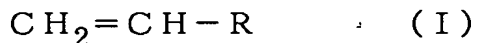
（式中、Rの立体パラメーター E_s が-1.64以下であり、Rの立体パラメーター B_1 が1.53以上であるアルキル基を表す。）

【0004】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の接着剤は、エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、下記ビニル化合物（I）との共重合体を有効成分とする接着剤である。



（式中、Rの立体パラメータEsが-1.64以下であり、Rの立体パラメータB₁が1.53以上であるアルキル基を表す。）

【0005】

ここで、立体パラメータEsとは立体的嵩高さ、すなわち三次元的な広がりを表し、立体パラメータB₁は幅広さ、すなわち二次元的な広がりを表す。

それぞれの立体パラメータEsおよびB₁は、文献（C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995))）に記載されている方法で求めることができる。

【0006】

ビニル化合物（I）の立体パラメータEsおよびB₁を表1に例示する。

【表1】

| 化合物名 | Es | B1 |
|-----------------------|-------|------|
| 3-メチル-1-ブテン | -1.71 | 1.90 |
| 3-メチル-1-ペンテン | -2.37 | 1.90 |
| ビニルシクロペンタン | -1.75 | 1.90 |
| ビニルシクロヘキサン | -1.81 | 1.91 |
| 4,4-ジメチル-1-ペンテン | -2.91 | 2.47 |
| 3-エチル-1-ペンテン | -3.12 | 2.13 |
| 3,3-ジメチル-1-ブテン | -2.78 | 2.60 |
| 3,3-ジメチル-1-ペンテン | -3.40 | 2.60 |
| 3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン | -3.09 | 1.90 |
| 3,4-ジメチル-1-ペンテン | -3.05 | 1.90 |
| 3,4,4-トリメチル-1-ペンテン | -4.57 | 1.90 |
| 3-エチル-4-メチル-1-ペンテン | -4.35 | 1.90 |
| 3,3-ジメチル-4-メチル-1-ペンテン | -4.66 | 2.60 |

【0007】

参考のため、直鎖状 α -オレフィンとスチレンの立体パラメータ E_s および B_1 を表2に例示する。

【表2】

| 化合物名 | E_s | B_1 |
|--------|-------|-------|
| プロピレン | -1.24 | 1.52 |
| 1-ブテン | -1.31 | 1.52 |
| 1-オクテン | -1.54 | 1.52 |
| スチレン | -1.01 | 1.71 |

【0008】

本発明に用いられるビニル化合物(I)の置換基Rの立体パラメータ E_s としては、-1.64以下であり、好ましくは-4.65~-1.70程度、より好ましくは-3.00~-1.70であり、特に好ましくは-2.80~-1.75である。最も好ましい E_s は、-2.10~-1.75である。

また置換基Rの立体パラメータ B_1 としては、1.53以上であり、好ましくは1.53~2.90であり、より好ましくは1.70~2.70である。特に好ましい B_1 は1.91~2.30である。

E_s が-1.64以下、または B_1 が1.53以下であると、得られる共重合体の弾性回復性や遅延回復性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0009】

本発明のビニル化合物(I)に含まれる置換基Rとしては、直鎖状アルキル基を除くアルキル基であって、通常、炭素数3~12程度の分枝状又は環状のアルキル基である。

具体的なビニル化合物(I)を例示すれば、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-1-オクテン、3-エチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘプテン、3-エチル-1-オクテン、3-n-プロピル-1-ヘキセン、3-n-プロピル-1-ヘプテン、3-n-プロピル-1-オクテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン

、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ヘプテン、3, 3-ジメチル-1-オクテン、3-メチル-3-エチル-1-ペンテン、3-メチル-3-エチル-1-ヘキセン、3-メチル-3-エチル-1-ヘプテン、3-メチル-3-エチル-1-オクテン、3, 3-ジエチル-1-ペンテン、3, 3-ジエチル-1-ヘキセン、3, 3-ジエチル-1-ヘプテン、3, 3-ジエチル-1-オクテン、3-メチル-3-n-プロピル-1-ヘキセン、3-メチル-3-n-プロピル-1-ヘプテン、3-メチル-3-n-プロピル-1-オクテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘプテン、4, 4-ジメチル-1-オクテン、4-メチル-4-エチル-1-ヘキセン、4-メチル-4-エチル-1-ヘプテン、4-メチル-4-エチル-1-オクテン、4, 4-ジエチル-1-ヘキセン、4, 4-ジエチル-1-ヘプテン、4, 4-ジエチル-1-オクテン、4-メチル-4-n-プロピル-1-ヘプテン、4-メチル-4-n-プロピル-1-オクテン、1-ビニルノルボルナン、2-ビニルノルボルナン、1-ビニルアダマンタン、1-ビニル-1-メチルシクロヘキサン、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、3-エチル-4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-4-メチル-1-ペンテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘプテン、3, 3, 4-トリメチル-1-オクテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 4, 4-トリメチル-1-ヘプテン、3, 4, 4-トリメチル-1-オクテン等が挙げられる。

【0010】

本発明で用いられるビニル化合物(I)の3位の炭素原子が、3級又は4級炭素原子であると、置換基Rが立体的に嵩高いことから好ましい。

とりわけ、置換基Rがシクロアルキル基であるビニル化合物(I)が好適であり、具体例としては、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタン等が挙げられる。中でもビニルシクロヘキサンが好適である。

【0011】

本発明で用いられる共重合体において、ビニル化合物（I）の単量体単位の含有量としては、該共重合体を構成する全ての単量体単位100モル%に対して、通常、0.1～99モル%であり、好ましくは1～90モル%、とりわけ好ましくは1～80モル%である。

ビニル化合物（I）の単量体単位の含有量が99モル%以下であると、得られる接着剤の接着性が向上する傾向にあるので好ましい。

ビニル化合物（I）の共重合組成は、 ^1H -NMRスペクトルや ^{13}C -NMRスペクトルを用いて求めることができる。

【0012】

本発明で用いられる直鎖状 α -オレフィンとしては、通常、プロピレンを含む、炭素数3～20の直鎖状 α -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等の直鎖状オレフィン類等が挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、とりわけプロピレンが好適である。

【0013】

本発明で用いられる共重合体において、エチレン単位および直鎖状 α -オレフィン単位の合計含有量としては、該共重合体を構成する全ての単量体単位100モル%に対して、通常、1～99.9モル%であり、好ましくは10～99モル%、とりわけ好ましくは20～99モル%である。

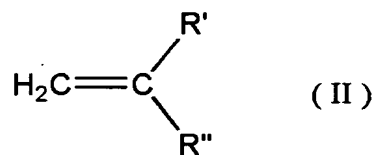
【0014】

本発明で用いられる共重合体は、エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、ビニル化合物（I）とを共重合して得られるものであり、さらに付加重合可能な単量体を共重合せしめても良い。

ここで、付加重合可能な単量体とは、エチレン、直鎖状 α -オレフィンおよびビニル化合物（I）を除く単量体であって、エチレン、直鎖状 α -オレフィンお

よびビニル化合物 (I) と付加重合可能な単量体であり、該単量体の炭素数は、通常、3～20 程度である。

付加重合可能な単量体の具体例としては、環状オレフィン、下記一般式 (II)



(式中、R'、R'' は、それぞれ独立に、直鎖状、分枝状あるいは環状の炭素数 1～20 程度のアシル基、またはハロゲン原子等を表す。)

で表されるビニリデン化合物、ジエン化合物、ハロゲン化ビニル、アシル酸ビニル、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類などが挙げられる。

【0015】

環状オレフィンとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセン、2-トリシクロドデセン、2-トリシクロウンデセン、2-ペンタシクロペンタデセン、2-ペンタシクロヘキサデセン、8-メチル-2-テトラシクロドデセン、8-エチル-2-テトラシクロドデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、8-メトキシカルボニル-2-テトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-2-テトラシクロドデセン、8-シアノ-2-テトラシクロドデセン等が挙げられる。より好ましい環状オレフィンは、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセン、2-トリシクロドデセン、2-トリシクロウンデセン、2-ペンタシクロペンタデセン、2-ペンタシクロヘキサデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオ

キシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネンであり、特に好ましくは2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセンである。

【0016】

ビニリデン化合物としては、例えば、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ペンテン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,3-ジメチル-1-ヘプテン、2,3-ジメチル-1-オクテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、塩化ビニリデン等が挙げられる。特に好ましいビニリデン化合物はイソブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンである。

【0017】

ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,5-シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。特に好ましいジエン化合物は1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

【0018】

アルキル酸ビニルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどが挙げられ、ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニルなどが挙げられ、アクリロニトリル類としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0019】

本発明で用いられる共重合体における付加重合可能な単量体単位の含有量としては、通常、得られる接着剤のポリプロピレンに対する接着性を損なわない範囲であり、具体的な含有量としては、該共重合体を構成するすべての単量体単位100モル%に対して約5モル%程度以下、好ましくは1モル%以下、とりわけ好ましくは実質的に付加重合可能な単量体単位の含有しない程度の含有量である。

【0020】

本発明で用いられる共重合体の製造方法としては、例えば、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを接触させて得られる触媒の存在下、エチレン及び／又は α -オレフィンとビニル化合物（I）とを共重合する方法などが挙げられる。中でも特願2000-311778号公報に記載の方法に準じて製造する方法が好適である。

【0021】

本発明で用いられるエチレンとビニル化合物（I）との共重合体については、置換基Rで置換された炭素原子同士が1個のメチレン基によって隔てられた構造や、2個のメチレン基によって隔てられた構造、3個のメチレン基によって隔てられた構造、4個以上のメチレン基によって隔てられた構造が存在する共重合体であることが好ましく、とりわけ、3個のメチレン基によって隔てられた構造が存在する共重合体が好ましく、中でも、3個のメチレン基によって隔てられた構造と1個のメチレン基によって隔てられた構造のいずれも存在する共重合体が好適である。

このような構造は ^{13}C -NMRによって観測することができる。

【0022】

ここで、 ^{13}C -NMRによって観測について、エチレン・ビニルシクロヘキサン共重合体を具体例として詳しく説明すると、 ^{13}C -NMRによるメチレン炭素の化学シフトの文献（L. P. Lindeman, J. Q. Adams: ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol. 43, No. 10, 1245~1252, 1971）に従って計算することができる。本件発明の実施例1で得られた共重合体について、前記文献に従って化学シフトを求めた計算値および実

測値は、表3に記載した。

【0023】

【表3】

| シーケンス | 実測値 | 計算値 |
|---|---------------|---------------|
| $S_{\alpha\alpha}$ | 34.2 | 34.1 |
| $S_{\alpha\gamma}$ | 32.4 | 32.3 |
| $S_{\alpha\delta}$ | 32.1 | 32.0 |
| $S_{\gamma\gamma}$ 、 $S_{\gamma\delta}$ | 30.7~ 30.2 | 30.5~ 30.2 |
| $S_{\delta\delta}$ | 30.0 | 30.0 |
| $S_{\beta\delta}$ | 28.3 | 27.8 |
| $S_{\beta\beta}$ | 26.3 | 25.3 |

【0024】

ここで、 $S_{\alpha\alpha}$ 等の表記は次のルールに従うものである。

エチレンとビニル化合物（I）との共重合体においては、共重合体の骨格中にはビニル化合物（I）由来の置換基Rの結合した3級炭素原子と、2級炭素原子とが存在する。そして、該共重合体の骨格中において2つの3級炭素原子に挟まれた2級炭素原子に着目し、一方の3級炭素原子の α 位に該当するとともに他方の3級炭素原子の α 位に該当する位置の2級炭素原子を $S_{\alpha\alpha}$ とし、また例えば、一方の3級炭素原子の α 位に該当するとともに他方の3級炭素原子の γ 位に該当する位置の2級炭素原子を $S_{\alpha\gamma}$ とする。まとめると以下の表4の通りであり、 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $S_{\alpha\gamma}$ および $S_{\beta\beta}$ について構造式で示すと、以下の式（1）や（2）に記載の通りである。

【0025】

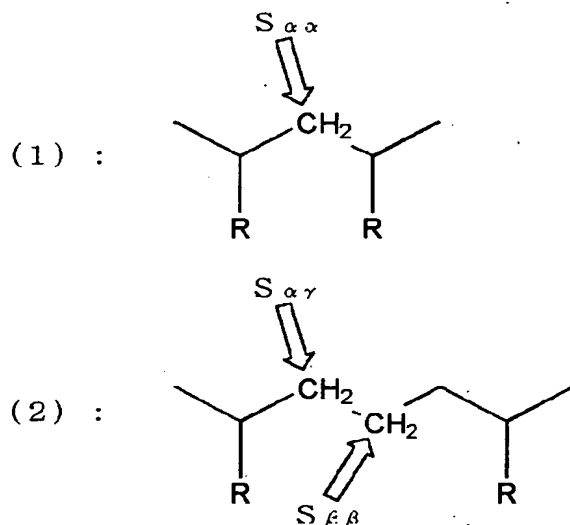
【表4】

| シーケンス | 一方の3級炭素原子からの位置 | 他方の3級炭素原子からの位置 |
|--------------------|----------------|----------------|
| $S_{\alpha\alpha}$ | α 位 | α 位 |
| $S_{\alpha\gamma}$ | α 位 | γ 位 |
| $S_{\alpha\delta}$ | α 位 | δ 位 |
| $S_{\gamma\gamma}$ | γ 位 | γ 位 |
| $S_{\gamma\delta}$ | γ 位 | δ 位 |
| $S_{\delta\delta}$ | δ 位 | δ 位 |
| $S_{\beta\delta}$ | β 位 | δ 位 |
| $S_{\beta\beta}$ | β 位 | β 位 |

なお、3級炭素原子からの位置が δ 位よりも遠く（例えば ε 位）ても、それが

2級炭素の化学シフトに及ぼす影響は δ 位と同程度であるので、 $S_{\alpha\epsilon}$ 等とはせずに $S_{\alpha\delta}$ 等と表記する。

【0026】



【0027】

本発明に用いられる共重合体の分子量分布 ($M_w/M_n =$ [重量平均分子量] / [数平均分子量]) は、通常、1.5~10.0程度であり、好ましくは1.5~7.0程度、とりわけ好ましくは1.5~5.0程度である。該共重合体の分子量分布が1.5以上、10.0以下であると、得られる接着剤の機械的強度および透明性が向上する傾向にあることから好ましい。

また、機械的強度の観点から、該共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、通常、5,000~1,000,000程度であり、好ましくは10,000~500,000程度であり、とりわけ好ましくは15,000~400,000程度である。該共重合体の重量平均分子量が5,000以上であると得られる接着剤の機械的強度が向上する傾向にあることから好ましく、1,000,000以下であると、該共重合体の流動性が向上する傾向にあることから好ましい。

【0028】

本発明で用いられる共重合体は、機械的強度の観点から極限粘度 $[\eta]$ の値は、通常、0.25~10.0 dl/g程度であり、好ましくは0.3~6.0 dl/g程度であり、とりわけ好ましくは0.35~5.0 dl/g程度である。

【0029】

本発明はかくして得られた共重合体を有効成分とする接着剤であり、接着性を損なわない範囲でフェノール系安定剤、フォスファイト系安定剤、アミン系安定剤、アミド系安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、沈降防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤などの安定剤；揺変剤、増粘剤、消泡剤、表面調整剤、耐候剤、顔料分散剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、難燃剤、油剤、染料などの添加剤；酸化チタン（ルチル型）、酸化亜鉛などの遷移金属化合物、カーボンブラック等の顔料；ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウオラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、カオリン、微粉末シリカ、マイカ、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミナ、セライトなどの無機、有機の充填剤等を本発明の接着剤に含有していてもよい。

【 0 0 3 0 】

さらに、接着剤は、水、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類等の溶剤を含有していても良い。接着剤における溶媒の含有量は、共重合体 1 0 0 重量部に対して、通常、1 5 0 ～ 3 0 0 0 重量部程度、好ましくは 2 0 0 ～ 2 0 0 0 重量部程度である。

接着剤が溶媒を含有する場合には、共重合体、安定剤、添加剤、顔料、充填剤等が溶媒に溶解していても分散していてもよい。

【 0 0 3 1 】

本発明の積層体は本発明の接着剤と被着体とを積層してなるものである。

被着体としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、（メタ）アクリレート樹脂、エチレン・（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の極性基含有熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂などの極性基含有熱硬化性樹脂；金属、

ガラス、セメントなどの無機材料；紙、木材などのセルロース系高分子材料などが挙げられる。

また、積層体には、2種類以上の異なった種類の被着体を使用しても良い。

被着体の中でも極性基含有熱可塑性樹脂およびポリオレフィン系樹脂が好ましく、とりわけ、ポリプロピレンが好適である。

【0032】

被着体には、例えば、前記の安定剤、添加剤、顔料、充填剤、溶剤等を含有していても良い。

本発明の被着体の形状としては、例えば、極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂に、顔料、溶剤などを含有してなる溶液；加飾フィルムなどのフィルム、シート等の形状が挙げられる。中でも、極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂に、顔料、溶剤などを含有してなる溶液状の被着体は、塗料として取扱うことができる。また、オレフィン系樹脂および該樹脂の主鎖オレフィン結合を水素添加した水添物などのシート又はフィルムも好適である。

塗料としては、2種類以上の極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂を混合して使用しても良く、さらに、少なくとも1種類の塗料を複数回塗装してもよい。

【0033】

本発明の積層体の製造方法としては、例えば、被着体、接着剤、被着体とを順次積層したのち熱プレスする方法；被着体の上に溶液状の接着剤を塗布したのち溶媒を乾燥し他の被着体を積層する方法；被着体の上に溶液状の接着剤、溶液状の被着体を塗布したのち加熱することにより接着、積層する方法；被着体、共重合体および被着体とを共押出し成形により積層する方法などが挙げられる。

【0034】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中の部および％は、特に断らないかぎり重量基準を意味する。

【0035】

共重合体の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）を用い、ポリスチレン（分子量688～400,000）標準物質で校正した上で、下記条件にて求めた。なお、分子量分布は重量平均分子量（以下、 M_w という）と数平均分子量（以下、 M_n という）との比（ M_w/M_n ）で評価した。

機種 Waters 製 150-C

カラム shodex packed column A-80M

測定温度 140℃

測定溶媒 オルトジクロロベンゼン

測定濃度 1mg/ml

【0036】

共重合体中のVCH単位含有量は、下記 ^{13}C -NMR装置により求めた。

^{13}C -NMR装置：BRUKER社製 DRX600

測定溶媒：オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン-d₄

4：1（容積比）混合液

測定温度 135℃

【0037】

極限粘度 $[\eta]$ は、ウベローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として135℃で測定した。

【0038】

ガラス転移点および融点（イキ）は、DSC（セイコー電子工業社製 SSC-5200）を用いて、以下の条件で測定した。

昇温 20℃～200℃（20℃/分）10分間保持

冷却 200℃～-50℃（20℃/分）10分間保持

測定 -50℃～300℃（20℃/分）

【0039】

（被着体の製造例）

ポリプロピレン（住友化学工業社製、ノーブレンAY564）を使用し、東洋精機（株）社製ラボプラスミルφ20mm押出し機T-ダイス付にて100μ

m厚みの成形フィルムを得、被着体とした。

また、同じポリプロピレンを使用し、東芝社製5.5オンス射出成形機（IS100E）にて2mm厚みの成形シートを得、被着体とした。

【0040】

（実施例1）

＜エチレン・ビニルシクロヘキサン共重合体の製造例＞

アルゴンで置換したオートクレーブ中にビニルシクロヘキサン（以下、VCHという）441部、脱水トルエン約1300部を投入した。40℃に昇温後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。メチルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ（株）製MMAO、Al原子換算濃度 6%〕9部を仕込み、つづいてイソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド〔Boulder社製〕0.00173部を脱水トルエン 9部に溶解したものと上記のメチルアルモキサンのトルエン溶液 2.5部とを予め混合したものを投入し1時間攪拌した。得られた反応液をメタノール 約5000部中に投じ、沈殿した白色固体を濾取した。該固体をメタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、エチレン・ビニルシクロヘキサン共重合体 147部を得た。

該共重合体の $[\eta]$ は0.66dl/gで、 M_n は47,000、分子量分布 (M_w/M_n) は2.1、ガラス転移点 (T_g) は-25℃、共重合体におけるVCH単位の含有量は25mol%であった。

【0041】

＜接着剤および積層体の製造例＞

熱プレス成形機にて、温度180℃、圧力5MPaの条件で、鋼板（4mm厚み）／アルミ板（200 μ m）／ポリテトラフルオロエチレンシート（200 μ m）／前項で得られた共重合体+50 μ mPET（ポリエチレンテレフタレート）型枠／ポリテトラフルオロエチレンシート（200 μ m）／アルミ板（200 μ m）／鋼板（4mm厚み）の構成でプレス加工を実施し、シート状の接着剤を得た。

次に、上からアルミ箔、被着材（100 μ m厚みのポリプロピレンフィルム）、シート状の接着剤、被着材（2mm厚みのポリプロピレンシート）およびアル

ミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター（テスター産業社製）にて、上部より 180℃、0.3MPa の圧力で3秒間保持し積層体の一部（25mm幅）を接着した。得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度23℃、湿度50%にて1時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さ（接着長さ25mm）に切り出し、温度23℃、湿度50%にて接着していない部分をつかみ、剥離速度100mm/秒、剥離角度180°でピール剥離試験を実施したところ、ポリプロピレンに対する剥離強度は8.7（N/10mm）であった。

【0042】

（実施例2～4）

実施例2～4については、実施例1に準じて、表5に記載の組成を有するエチレン・ビニルシクロヘキサン共重合体およびプロピレン・ビニルシクロヘキサン共重合体を製造した。

接着剤および積層体についても、実施例1と同様に製造し、得られた積層体のポリプロピレンに対する剥離強度の結果を表5にまとめた。

【0043】

（比較例1）

＜エチレンとスチレンの共重合体の製造例＞

オートクレーブ（重合器）の内部温度を50℃に保ちながら、重合機下部からヘキサンを84.7部/時間、エチレン2.8部/時間、スチレン4.15部/時間の速度で連続的に供給した。触媒としてイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロリド、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、およびトリイソブチルアルミニウムをそれぞれ0.000348部/時間、0.001081部/時間、0.006912部/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。

一方、重合器上部から重合器中の重合液が重合器内部容量となるように連続的に重合液を抜き出した。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去して共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。

示差熱分析装置（セイコー電子工業製 DSC 2 2 0）を用いて昇温速度 1 0 °C/分で融解曲線を求めたところ、得られた共重合体の融点は 4 4 °C、ガラス転移点は - 2 0 °Cであった。¹³C-NMR（日本電子社製 JNM-EX 2 7 0、測定溶媒 オルトジクロロベンゼン、測定温度 1 3 5 °C）解析により求めたスチレン含有量は 1 6 モル%であった。

【 0 0 4 4 】

比較例 1 の接着剤および積層体についても、実施例 1 と同様に製造し、得られた積層体のポリプロピレンに対する剥離強度の結果を表 5 にまとめた。

【 0 0 4 5 】

（比較例 2）

接着剤として低密度ポリエチレン（スミカセン L 7 0 5、住友化学工業（株）製のシート（5 0 μm）を用いた。実施例 1 と同様に積層体を製造し、得られた積層体のポリプロピレンに対する剥離強度の結果を表 5 にまとめた。

【 0 0 4 6 】

【表 5】

| | | | 実施例 1 | | | | 比較例 | |
|---------------------|--------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| 接 着 剤 | モ ノ | 名称 | エチレン | エチレン | エチレン | ポリブテン | エチレン | エチレン |
| | | (mol%) | (75) | (66) | (47) | (97) | (84) | (100) |
| | マ | 名称 | VCH | VCH | VCH | VCH | スチレン | なし |
| | | (mol%) | (25) | (34) | (53) | (3) | (16) | |
| | 単 位 | E _s | -1.81 | -1.81 | -1.81 | -1.81 | -1.01 | |
| | | B ₁ | 1.91 | 1.91 | 1.91 | 1.91 | 1.71 | |
| | M _n | | 47,000 | 31,000 | 20,000 | 10,000 | 204,000 | 26,000 |
| | M _w /M _n | | 2.1 | 2.4 | 4.2 | 2.1 | 2.9 | 18.9 |
| T _g (°C) | | -25 | 1 | 52 | -5 | -20 | 未測定 | |
| 積層体 剥離強度 (N/cm) | | | 8.7 | 9.8 | 8.2 | 5.9 | 1.9 | 0.1 |

【0047】

【発明の効果】

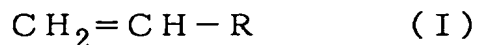
本発明の接着剤は、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂などの被着体に対して優れた接着性を有する。また、本発明の接着剤の上に、例えば、加飾フィルムを積層したり、塗料を塗布することにより、包装用材料、建築用材料、家電製品のハウジング、バンパー、ドアモール、ドアミラー、ドアアンダーカバー等の自動車外装用ポリプロピレン系樹脂積層体、電子部品などに利用し得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂に対する接着性に優れ、とりわけ、ポリプロピレンに対する接着性が優れる、ポリオレフィン系樹脂を有効成分とする接着剤を提供する。

【解決手段】 エチレン及び／又は α -オレフィンと、下記ビニル化合物(I)との共重合体を有効成分とする接着剤。



(式中、Rの立体パラメーター E_s が-1.64以下であり、Rの立体パラメーター B_1 が1.53以上であるアルキル基を表す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社